

⑤ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑥ Patentschrift
⑦ DE 3733192 C1

⑧ Aktenzeichen: P 37 33 1923-52
⑨ Anmeldetag: 1. 10. 87
⑩ Offenlegungstag: —
⑪ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 6. 10. 88

⑫ Int. Cl. 4:
G01K 7/18
H 01 C 7/02
// F01N 9/00,
F02D 41/14



DE 3733192 C1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑬ Patentinhaber:

Robert Bosch GmbH, 7000 Stuttgart, DE

⑭ Erfinder:

Friesen, Karl-Hermann, Dipl.-Phys. Dr., 7250
Leonberg, DE; Stacher, Günther, Dipl.-Phys., 7140
Lehrnigberg, DE; Wiedenmann, Hans-Martin,
Dipl.-Phys. Dr., 7000 Stuttgart, DE

⑮ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 35 43 759 A1
DE 30 17 947 A1
EP 01 88 500 A2
EP 01 42 993 A1

⑯ PTC-Temperaturfühler sowie Verfahren zur Herstellung von PTC-Temperaturfühlerelementen für den
PTC-Temperaturfühler

Es werden ein PTC-Temperaturfühler und ein Verfahren
zur Herstellung von PTC-Temperaturfühlerelementen aus
Keramikfolien für den PTC-Temperaturfühler vorgeschla-
gen. Die PTC-Temperaturfühlerelemente sind dazu aus-
gestaltet, daß die PTC-Widerstandsbahn hermetisch gegen-
über dem Meßgas und der Umgebungsluft abgekapselt ist.
Zur Herstellung der Temperaturfühlerelemente können Ke-
ramikfolien auf Isolatorkeramik-Basis, insbesondere Al_2O_3 -
Basis, und Keramikfolien auf Festelektrolyt-Basis verwendet
werden. Der erfindungsgemäße PTC-Temperaturfühler
zeichnet sich insbesondere dadurch aus, daß er bei kosten-
günstiger Herstellungsweise keiner Alterung durch Einfluß
wechselnder O_2 -Partialdrücke unterliegt, eine hohe Ab-
messungsstabilität der Widerstandsbahnstruktur in festen
und mageren Gasgemischen, z. B. in KO -Atmosphäre bei 300-
1000°C aufweist und einen fremdmetallfreien Aufbau hat,
aufgrund seiner geringen Wärmekapazität durch kurze Ab-
sprunckzeiten gekennzeichnet ist und sich infolge geringer
Abmessungen zum Einbau in sehr enge Gehäuses eignet.

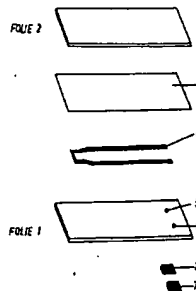


FIG. 1

BUNDESDRUCKEREI 01 88 140/381

80



BEST AVAILABLE COPY

Patentansprüche

1. PTC-Temperaturfühler, insbesondere zur Verwendung in der Abgasanlage von Verbrennungsmotoren, mit einem in einem Gehäuse angeordneten Fühlerelement mit einem PTC-Widerstand, dadurch gekennzeichnet, daß das Temperaturfühler-element aus einem Laminatverbund aus Keramik-folien (1, 2) gebildet wird, in dem der PTC-Widerstand mit Leiterbahnen (5) hermetisch gegenüber dem Meßgas und der Umgebungsluft abgekapselt ist.
2. PTC-Temperaturfühler nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Keramikfolien (1, 2) des Temperaturfühler-elementes aus Folien auf Isolierkeramik-Basis bestehen, und zwar einer Basis-folie (1) mit einem in Dickschichttechnik aufge-druckten PTC-Widerstand mit Leiterbahnen (5) so-wie einer weiteren Folie (2), die mit der Basis-folie (1) zusammenlaminiert und zusammengestrichen ist.
3. PTC-Temperaturfühler nach Anspruch 2, da-durch gekennzeichnet, daß die Keramikfolien (1, 2) des Temperaturfühler-elementes aus Folien auf Al_2O_3 -Basis bestehen.
4. PTC-Temperaturfühler nach Anspruch 1, da-durch gekennzeichnet, daß der Laminatverbund des Temperaturfühler-elementes aus zwei Festelektrolyt-Keramikfolien (1, 2) gebildet wird, nämlich einer Basis-folie (1) mit einem in Dickschichttechnik aufgedruckten PTC-Widerstand mit Leiterbahnen (5) und einer weiteren Folie (2), die mit der Basis-folie (1) zusammenlaminiert und zusammengestrichen ist.
5. PTC-Temperaturfühler nach Anspruch 4, da-durch gekennzeichnet, daß die Festelektrolyt-Keramikfolien (1) und (2) aus Folien von mit Yttrium stabilisierten ZrO_2 (YSZ-Folien) bestehen und daß zwischen dem PTC-Widerstand mit Leiterbahnen (5) einerseits und den Festelektrolytfolien (1) und (2) andererseits isolierende Schichten (3, 3') ange-ordnet sind.
6. PTC-Temperaturfühler nach einem der Ansprü-che 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Kera-mikfolien des PTC-Temperaturfühler-elementes mittels eines interkurrenzen Bindens zusammenla-miniert sind.
7. Verfahren zur Herstellung eines PTC-Tempera-turfühler-elementes für einen PTC-Temperaturfüh-ler nach Ansprüchen 1 bis 5 und 6, dadurch gekenn-zeichnet, daß man in eine erste Keramikfolie (1) auf Isolierkeramik-Basis, insbesondere auf Al_2O_3 -Ba-sis, Durchkontaktierungen erzeugt, im Bereich der Durchkontaktierungslöcher Kontaktflächen (7, 7') aufdruckt, die andere Seite der Folie mit einer PTC-Widerstandsbahn (5) bedruckt und die bedruckte Folie mit einer zweiten Folie (2) auf Isolierkera-mik-Basis, insbesondere auf Al_2O_3 -Basis zusam-menlaminiert und sintert, derart, daß die PTC-Widerstandsbahn (5) hermetisch gegenüber dem Meß-gas und der Umgebungsluft abgekapselt ist.
8. Verfahren zur Herstellung eines PTC-Tempera-turfühler-elementes für einen PTC-Temperaturfüh-ler nach Ansprüchen 1 sowie 4 bis 6, dadurch gekenn-zeichnet, daß man auf eine erste Festelektrolyt-Keramikfolie (1) gleichzeitig isolierende Schich-ten (3, 3') aufbringt, Durchkontaktierungslöcher (5, 5') stanz, diese mit einer isolierenden Schicht ver-

nicht, Durchkontaktierungen erzeugt, auf die eine isolierende Schicht (3) eine PTC-Widerstandsbahn (5) und auf die andere isolierende Schicht (3') im Bereich der Durchkontaktierungslöcher (5, 5') Kontaktflächen (7, 7') aufdruckt, auf die mit der PTC-Widerstandsbahn bedruckte Seite der Folie (1) eine zweite Festelektrolyt-Keramikfolie (2) mit einer zuvor aufgetragenen isolierenden Schicht (3'') sowie einem hermetisch abdichtenden Rahmen (4') aufbringt und die Folien zusammenlaminiert und sintert, derart, daß die PTC-Widerstandsbahn (5) hermetisch gegenüber dem Meßgas und der Umge-bungsluft abgekapselt ist.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekenn-zeichnet, daß man zusätzlich besondere isolierende Schichten zwischen Festelektrolytfolien (1, 2) und Widerstandsbahn (5) in den Durchkontaktierungslöchern (5, 5') und unter den Kontaktflächen (7, 7') vorzusehen, zur Erzeugung der Widerstandsbahn (5) den Durchkontaktierungen und den Kontak-tflächen (7, 7') Pasten oder Suspensionen mit einem Zusatz an einem Oxid, Mischoxid, Salz oder einer metallorganischen Verbindung eines 5- oder höherwertigen Metalls verwendet, aus dem bei Sinter-temperatur ein 5- oder höherwertiges Kation unter Ausbildung isolierender Bereiche in die Festelektrolyt-Keramikfolien eindiffundiert.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekenn-zeichnet, daß man eine Paste oder Suspension mit einem Zusatz an Nb_2O_5 verwendet.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man von Keramikfo-lien einer Stärke von 0,1 bis 0,6 mm ausgeht.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Tempera-turfühler maschinell in Mehrschritten fertigt.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen PTC-Temperaturfühler nach der Gattung des Hauptanspruchs sowie Verfahren zur Herstellung von PTC-Temperaturfühler-elementen für den PTC-Temperaturfühler.

Es ist allgemein bekannt, zur Messung von vergleichs-weise hohen Temperaturen, wie sie beispielsweise in Abgasen von Verbrennungsmotoren vorherrschen, Temperaturfühler mit Temperaturfühler-elementen mit temperaturbeständigen Widerstandsmaterialien mit temperaturabhängigem Widerstandswert zu verwen-den (vgl. E.D. Macklin, "Thermistors", Verlag Electro-chemical Publications, Ltd., 1979).

PTC-Temperaturfühler nutzen die stetige Widerstandänderung von Metallen oder Halbleitern mit posi-tivem Temperaturkoeffizienten bei sich ändernden Temperaturen. Die in PTC-Temperaturführern bevor-zugt verwendeten Metalle sind aufgrund ihrer hohen Stabilität und Reproduzierbarkeit Platin und Nickel.

Es ist ferner bekannt, z. B. aus den EP-A 0 188 900 und 0 142 993 sowie den DE-OS 30 17 947 und 35 43 759, zur Bestimmung des λ -Wertes von Gasgemischen planare Abgassensoren zu verwenden, die sich in besonders kostengünstiger Weise in Keramikfolien- und Siebdruck-technik herstellen lassen.

Nachteilig an den bekannten PTC-Temperaturfüh-leren ist, daß sie bei Gebrauch zu rasch altern, daß ihre Ansprechzeiten zu lang, ihre Herstellungsweise zu auf-wändig und/oder ihre Abmessungen zu groß sind. Be-sonders die unvermeidliche Diffusion von Komponen-

BEST AVAILABLE COPY

ten des Medgases, wie z. B. Wasserstoff durch hochtemperaturfeste Metallgehäuse oder durch Glasumhüllungen verursacht unerwünschte Veränderungen der Widerstandswerte. Metallische PTC-Widerstände sind bei hohen Temperaturen besonders auch durch Oxidation gefährdet.

Vorteile der Erfindung

Der erfindungsgemäße PTC-Temperaturfühler mit dem hermetisch gegenüber dem Medgas und der Umgebungsdichte gekapselten PTC-Temperaturfühlerelement mit den kennzeichnenden Merkmalen des Hauptanspruchs hat gegenüber bekannten PTC-Temperaturführern den Vorteil, daß er bei kostengünstiger Herstellungsweise keiner Alterung durch Einfluß wechselnder O₂-Partialdrücke unterliegt, eine hohe Alterungsbeständigkeit der Widerstandscharakteristik in festen und mageren Gasgemischen, z. B. in K₂-Abgasen bei 300–1000°C aufweist und einen fremdpotentialfreien Aufbau hat, aufgrund seiner geringen Wärmekapazität durch kurze Ansprechzeiten gekennzeichnet ist und sich infolge geringer Abmessungen zum Einbau in sehr enge Gehäuse eignet.

Der für einen erfindungsgemäßen PTC-Temperaturfühler benötigte Temperaturfühlerkern läßt sich in bekannter Laminiertechnik aus verschiednen dünnen Keramikfolien einer Stärke von insbesondere 0,1 bis 0,6 mm, vorzugsweise von 0,25 bis 0,3 mm, die mittels bekannter Dickschichttechniken mit Leiterbahnen und gegebenenfalls mit temperaturstabilen PTC-Widerständen beschichtet wurden, herstellen. Die Keramikfolien können dabei aus Isolierkeramik, wie z. B. Al₂O₃, ggf. mit Fluoridzusatz, oder aus anderer temperaturstarker Keramik, z. B. auf ZrO₂-Basis bestehen. Im letzteren Fall müssen der PTC-Widerstand und die dazu gehörigen Leiterbahnen von Isolationschichten umgeben sein.

In Abhängigkeit von der Wahl der zur Herstellung eines PTC-Temperaturfühlerkerns für einen erfindungsgemäßen PTC-Temperaturfühler verwendeten Folien lassen sich daher verschiedene Typen von PTC-Temperaturführern herstellen. Bevorzugte PTC-Temperaturfühler, die im folgenden näher beschrieben werden sollen, lassen sich grob unterteilen in solche mit Temperaturfühlerkern aus:

- (A) Keramikfolien auf Isolierkeramik-Basis, insbesondere auf Al₂O₃-Basis und
- (B) Keramikfolien auf Festelektrolyt-Basis,

wobei gegebenenfalls auch eine Kombination beider Folientypen möglich ist.

- (A) Temperaturfühlerkern aus Keramikfolien auf Isolierkeramik-Basis

Temperaturfühlerkern dieses Typs zeichnen sich dadurch aus, daß auf die Anbringung von Isolationen zwischen Folie einerseits und PTC-Widerstand und Leiterbahnen, im folgenden kurz als Widerstandsbahn bezeichnet, andererseits sowie in den Durchkontaktierungsfeldern verzichtet werden kann. Besonders vorteilhafte Keramikfolien auf Isolierkeramik-Basis sind solche auf Al₂O₃-Basis, deren Verwendung zur Herstellung erfindungsgemäßer Temperaturfühler im folgenden beispielsweise beschrieben wird.

Zur Erzeugung der Widerstandsbahnen können in be-

kannten Auftragsverfahren auftragbare Suspensionen und Pasten auf Metall- bzw. Cermetbasis verwendet werden, vorzugsweise Suspensionen und Pasten, die als Metallkomponente Platinpartikel oder solche von anderen Pt-Metallen enthalten.

In einfachster Weise läßt sich ein PTC-Temperaturfühlerkern aus Keramikfolien auf Al₂O₃-Basis nach der Erfindung somit z. B. dadurch herstellen, daß man aus einer ersten Folie Durchkontaktierungsfelder ausstanz, Durchkontaktierungen erzeugt, die Folie mit einer Widerstandsbahn bedruckt und auf diese Folie, vorzugsweise nach Aufdrucken einer interlaminierten Binderschicht auf Al₂O₃-Basis, eine weitere Keramikfolie auf Al₂O₃-Basis aufträgt und sinter.

Die Sinterung erfolgt in vorteilhafter Weise durch etwa 3minütiges Erhitzen auf eine Temperatur bis 1600°C. Bei Zusatz geeigneter Fluoridzusätze, vorzugsweise auf Silikatbasis, z. B. Erdalkalifluorid-Basis in ausreichender Menge, läßt sich die maximal anzuwendende Sinter Temperatur auch absenken. Dies gilt in ähnlicher Weise für den Einsatz hochsinteraktiver Al₂O₃-Rohstoffe.

Die elektrischen Kontaktflächen lassen sich in vorteilhafter Weise vor, jedoch auch nach Durchführung des Sinterprozesses aufdrucken.

- (B) Temperaturfühlerkern aus Keramikfolien auf Festelektrolyt-Basis

Zur Herstellung von Temperaturfühlerkern dieses Typs geeignete Folien sind bekannt. In typischer Weise können dergleichen Folien zu etwa 50 bis 97 Mol-% aus ZrO₂, CeO₂, HfO₂ oder ThO₂ und 50 bis 3 Mol-% aus CaO, MgO oder SiO₂ und/oder Yb₂O₃, Sm₂O₃ oder anderen Oxiden der seltenden Erden und/oder insbesondere Y₂O₃ bestehen. In besonders vorteilhafter Weise lassen sich Folien aus mit Yttrium stabilisiertem ZrO₂, sog. YSZ-Folien verwenden, die in der Regel etwa 4–8 Mol-% Y₂O₃ enthalten.

Da Festelektrolyte des angegebenen Typs leicht einer elektrolytischen Zersetzung infolge einer zu hohen Strombelastung unterliegen, ist es bei Verwendung von Folien dieses Typs bekannt, zwischen Widerstandsbahnen und Folienoberfläche eine Isolationschicht anzubringen, die beispielsweise aus einer keramischen Al₂O₃-Schicht bestehen kann. Aus der GB-PS 1 048 069 und der EP-A 0 115 148 ist es ferner bekannt, den elektrischen Widerstand keramischer Materialien auf Basis von ZrO₂, HfO₂, CeO₂ bzw. ThO₂ durch Einbau von fünfwertigen Metallionen, wie z. B. Nb⁵⁺- und Ta⁵⁺-Ionen in das Wirkgitter zu erhöhen.

Gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung eines Temperaturfühlerkerns nach der Erfindung kann somit eine isolierende Zwischenschicht, z. B. zwischen Widerstandsbahn und Festelektrolytsubstrat auch durch Einbau von fünfwertigen Metallionen, wie z. B. Nb⁵⁺- und Ta⁵⁺-Ionen in das Festelektrolytsubstrat erzeugt werden. Die Ausbildung einer solchen isolierenden Zwischenschicht läßt sich dadurch erreichen, daß man der zur Ausbildung der Widerstandsbahn verwendeten Suspension oder Paste eine oder mehrere Verbindungen, insbesondere Oxide mit einem 5- oder höherwertigen Kation, z. B. Nb₂O₅, zusetzt, das man bei dem sich an den Laminierungsprozess anschließenden Sinterprozess bei Temperaturen bis zu 1600°C, vorzugsweise 1350 bis 1500°C in das Festelektrolytsubstrat eindiffundieren läßt. In entsprechender Weise können auch in den Durchkontaktierungsfeldern dergleichen isolierende Zwi-

X

BEST AVAILABLE COPY

schichten erzeugt werden.

Zur Herstellung der Widerstandsbahnen können auf die isolierenden Schichten in üblicher Dickschichttechnik übliche Widerstandsbahnen erzeugende Massen aufgetragen werden. Gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung werden Pasten auf Platin-Basis oder auf Basis anderer Pt-Metalle oder auf Platin-Cermetbasis verwendet. Diese Pasten können in bekannter Weise unter Verwendung von organischen Bindemitteln und/oder Haftverbessern, Weichmachern und organischen Lösungsmitteln hergestellt werden.

Sollen gleichzeitig isolierende Zwischenschichten erzeugt werden, so können den Pasten geringere Mengen von Verbindungen mit einem Sauerstoff- oder höherwertigen Kation zugesetzt werden, z. B. Nb_2O_5 , als haftverbessernde Zusätze eignen sich z. B. Al_2O_3 , ZrO_2 und SiO_2 .

Durchkontaktierungspolcher können durch einfaches Ausstanzen erzeugt werden. Die Isolierung der Durchkontaktierungspolcher kann z. B. mittels einer isolierenden Al_2O_3 -Schicht oder durch Verwendung einer Paste des beschriebenen Typs mit einem S- oder höherwertigen Kation erfolgen.

In vorteilhafter Weise wird der Laminatverbund aus zwei Keramikfolien, nämlich einer Basisfolie mit einer in Dickschichttechnik aufgedruckten Widerstandsbahn und einer zweiten Folie, die die Widerstandsbahn hermetisch abdeckt, sowie gegebenenfalls isolierenden Schichten und einem hermetisch abdichtenden Rahmen gebildet. Gegebenenfalls können weitere Schichten an Außen des Laminatverbundes beteiligt sein, z. B. haftverbessernde Schichten.

Zum Zusammenlaminierten der Folien und zur Ausbildung des hermetisch abdichtenden Rahmens lassen sich interlaminiäre Binder, z. B. auf YSZ-Basis verwenden.

Der Laminatverbund wird anschließend geformt, z. B. durch 1- bis 10-minütiges Erhitzen auf Temperaturen von 1350 bis 1500°C. Nach, gegebenenfalls jedoch auch bereits vor, Durchführung des Sinterprozesses können im Bereich der Durchkontaktierungspolcher elektrische Kontaktflecken aufgedruckt werden.

Bei Verwendung von PTC-Widerstandsbahnen auf Nickel-Basis oder auf Nickel-Legierungs-Basis ist Sorge dafür zu tragen, daß die Sintertemperatur beim Zusammensintern der Folien bei unter 1400°C, vorzugsweise unter 1300°C liegt. Dies läßt sich dadurch erreichen, daß Folien mit einem vergleichsweise hohen Feinfraktion bzw. Glasgehalt verwendet werden. So können beispielsweise bekannte Al_2O_3 -Folien verwendet werden, die bereits bei Temperaturen von 900°C gesintert werden können. Bei Verwendung von PTC-Widerstandsbahnen auf Nickel-Basis oder auf Nickel-Legierungs-Basis ist ferner eine Sinterung in inerte, vorzugsweise reduzierende Atmosphäre, z. B. einer Atmosphäre aus 99% N_2 und 10% H_2 erforderlich.

Zur Herstellung erfindungsgemäßer PTC-Temperaturfühler werden die beschriebenen Temperaturfühler-elemente in Gehäuse bekannter Bauart und Konstruktion eingesetzt, z. B. in solche des aus der DE-OS 32 06 903 bekannten Typs.

Zusammenfassung

Die Figuren dienen der näheren Erläuterung der Erfindung. Im einzelnen sind schematisch dargestellt:

Fig. 1 die einzelnen Verfahrensschritte zur Herstellung einer vorteilhaften Ausführungsform eines PTC-Temperaturfühler-elementes mit Folien auf Isolator-

keramik-Basis für einen erfindungsgemäßen PTC-Temperaturfühler und in

Fig. 2 die einzelnen Verfahrensschritte zur Herstellung einer zweiten vorteilhaften Ausführungsform eines PTC-Temperaturfühler-elementes mit Festelektrolytfolien für einen erfindungsgemäßen PTC-Temperaturfühler.

Gemäß Fig. 1 verfährt man bei der Herstellung einer ersten vorteilhaften Ausgestaltung eines PTC-Temperaturfühler-elementes für einen erfindungsgemäßen PTC-Temperaturfühler in der Weise, daß man

1. aus einer Folie 1 auf Isolatorkeramik-Basis Durchkontaktierungspolcher 5, 5' ausstanzt und Durchkontaktierungen erzeugt,
2. auf diese Folie 1 eine PTC-Widerstandsbahn 6 und auf ihre Rückseite Kontaktflecken 7, 7' aufdruckt,
3. auf die Folie 2 auf Isolatorkeramik-Basis eine interlaminiäre Binderschicht 2 aufdrückt und
4. die beiden Folien unter Anwendung von Druck und erhöhter Temperatur zusammenlaminiert, ggf. die im Mehrschichten bereitgestellten PTC-Temperaturfühler-elemente aus dem Laminat heraus-schneidet und diese dann einem Sinterprozeß unterwirft.

Gemäß einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung verwendet man als Folien auf Isolatorkeramik-Basis solche auf Al_2O_3 -Basis. Als zweckmäßig hat es sich erwiesen, Folien einer Schichtstärke von 0,1 bis 0,6 mm, vorzugsweise 0,25 bis 0,3 mm zu verwenden.

Gegebenenfalls können ferner Folien auf Al_2O_3 -Basis mit einem Platinbeschlag auf Silikat-Basis, z. B. Erd-alkalioxyd-Basis oder mit Zusatz von metastabilen tetragonalen ZrO_2 -Partikeln geringer Korngröße zu Al_2O_3 , wobei eine sehr homogene Verteilung der ZrO_2 -Einlagerungen zu einer erhöhten Festigkeit und einer verbesserten Temperaturstabilität führen soll, verwendet werden. Diese Keramik ist auch als dispergierverfestigte Al_2O_3 -Keramik bekannt geworden.

Zur Erzeugung der PTC-Widerstandsbahn lassen sich übliche PTC-Widerstandspasten verwenden, in vorteilhafter Weise $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Cermet-Pasten, z. B. mit Pt oder einer Pt-Legierung und zum Rest Al_2O_3 . In vorteilhafter Weise läßt sich zur Herstellung der Widerstandsbahn, der Durchkontaktierungen und der Kontaktflecken eine $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Cermet-Paste verwenden.

Gemäß Fig. 2 verfährt man bei der Herstellung einer zweiten vorteilhaften Ausgestaltung eines PTC-Temperaturfühler-elementes aus Folien auf Festelektrolyt-Basis in der Weise, daß man

1. auf eine Keramikfolie 1 auf Festelektrolytbasis eine Isolationschicht 3 und einen hermetisch abdichtenden Rahmen 4 sowie auf ihre Rückseite (im Bereich der später aufzudruckenden Kontakte) eine Isolationschicht 3' aufdrückt,
2. Durchkontaktierungspolcher 5, 5' ausstanzt und Durchkontaktierungen erzeugt,
3. auf die Isolationschicht 3 eine PTC-Widerstandsbahn 6 aufdrückt,
4. die Rückseite der Folie mit Kontaktflecken 7, 7' versieht und
5. auf die Frontseite der Folie 1 eine zweite Keramikfolie 2 auf Festelektrolytbasis, auf die zuvor eine Isolationschicht 3'' und ein hermetisch abdicht-

X

BEST AVAILABLE COPY

tender Rahmen 4 aufgedruckt worden waren, aufbringt und die Folien zusammenlaminiert, ggf. die in Mehrschritten hergestellten PTC-Temperaturfühlerlemente aus dem Laminat herausschneidet und diese dann einem Sinterprozeß unterwirft.

Diese Verfahrensweise läßt sich in verschiedener Weise modifizieren. So ist es z. B. möglich, in den ausgestanzten Durchkontaktierungslöchern 5, 9 eine Isolierschicht und einen elektrischen Leiter in einem Arbeitsschritt zu erzeugen, indem man in den Durchkontaktierungslöchern eine Paste aus einem Leiter, z. B. Platin, und einer Verbindung mit einem 5- oder höherwertigen Kation, z. B. Nb_2O_5 , abscheidet. Auch kann z. B. auf die Frontseite der Keramikfolie 1 mit der aufgedruckten Widerstandsbahn eine Keramikfolie 2 ohne Isolationschicht 3* und ohne abdeckenden Rahmen 4 aufmontiert werden, wenn diese Schicht und dieser Rahmen zuvor auf die Folie 1 aufgedruckt worden sind.

In vorteilhafter Weise verwendet man als Festelektrolyt-Keramikfolien solche auf YSZ-Basis, zweckmäßig einer Stärke von 0,1 bis 0,6 mm. Die Isolationschichten bestehen in vorteilhafter Weise aus Al_2O_3 -Schichten. Zur Erzeugung der PTC-Widerstandsbahn 6 und der Kontaktfleichen 7, 7* läßt sich in vorteilhafter Weise eine Paste aus Platin- und Al_2O_3 -Teilechen verwenden. Zur Ausbildung des hermetisch abdichtenden Rahmens eignet sich vorzugsweise ein interlaminares Binder, z. B. auf YSZ-Basis.

Bei der Herstellung einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung eines PTC-Temperaturfühlerelementes aus Folien auf Festelektrolyt-Basis verfährt man, wie in Fig. 1 schematisch dargestellt, wobei man jedoch diesmal

1. in eine Keramikfolie 1 auf Festelektrolytbasis Durchkontaktierungslöcher 5, 9 stanz,
2. in den Durchkontaktierungslöchern einen elektrischen Leiter abscheidet, der eine Verbindung mit einem 5- oder höherwertigen Kation zur Erzeugung elektrisch isolierender Bereiche während des Sinterprozesses enthält,
3. auf der Frontseite der Folie 1 in Strichdrucktechnik die Widerstandsbahn 6 aufdruckt, die ebenfalls aus dem unter 2. aufgeführten Grund eine Verbindung des beschriebenen Typs enthält,
4. auf die Rückseite der Folie 1 die Kontaktfleichen 7, 7* aufdruckt, die wiederum aus dem unter 2. angegebenen Grund eine Verbindung des angegebenen Typs enthalten,
5. auf die Frontseite der Folie 1 eine zweite Keramikfolie, auf die zuvor eine interlaminaire Binde-schicht 2 auf YSZ-Basis aufgedruckt worden war, auflagt und
6. die beiden Folien zusammenlaminiert, ggf. die in Mehrschritten hergestellten Fühlerlemente aus dem Laminat herausschneidet und diese sintert.

Diese weitere vorteilhafte Ausgestaltung unterscheidet sich von der zuvor beschriebenen zweiten Ausgestaltung somit im wesentlichen dadurch, daß auf Isolationschichten zum Zwecke der Isolierung der Widerstandsbahn gegenüber den Keramikfolien verzichtet wird. Ermöglicht wird dies dadurch, daß zur Erzeugung der Widerstandsbahn eine Druckpaste aus Metallteilchen, z. B. Platin und einer Verbindung mit einem 5- oder höherwertigen Kation, z. B. Nb_2O_5 sowie ferner gegebenenfalls einer keramischen Komponente, z. B. Al_2O_3 , verwendet wird.

Auch diese Verfahrensweise läßt sich modifizieren. So ist es beispielsweise möglich, das Durchkontaktieren zusammen mit dem Aufdrucken der Widerstandsbahn und dem Anbringen der Kontaktfleichen 7, 7* durchzuführen.

Die Widerstandsbahn kann in allen Fällen in vorteilhafter Weise z. B. auch in Mäanderform angeführt sein. Die Sintertemperatur liegt zweckmäßig im Bereich von 1350–1650°C, oder auch darunter, falls Widerstandsbahnen auf Ni-Basis oder Ni-Legierungsbasis verwendet werden, bei Sinterzeiten von 1 bis 10 Stunden.

Beschreibung der Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Zur Herstellung einer ersten erfindungsgemäßen Ausführungsform eines PTC-Temperaturfühlerelementes aus zwei Al_2O_3 -Keramikfolien wurde wie in Fig. 1 schematisch dargestellt verfahren. Verwendet wurden zwei Folien einer Stärke von jeweils 0,3 mm. In die Basisfolie wurden zunächst Durchkontaktierungslöcher gestanzt. Zur Erzeugung der Durchkontaktierungen wurde eine Pt/Al_2O_3 -Paste durch die Löcher gestanzt. Auf die Frontseite der Folie wurden dann eine Widerstandsbahn aus Pt/Al_2O_3 -Cermet aufgedruckt. Danach wurden auf die Rückseite der Folie im Bereich der Durchkontaktierungslöcher Kontaktfleichen aus Pt/Al_2O_3 -Cermet aufgedruckt. Anschließend wurde auf die Frontseite der Folie einer interlaminaire Binde-schicht auf Al_2O_3 -Basis aufgedruckt. Auf die so bedruckte Folie wurde dann die zweite Al_2O_3 -Keramikfolie aufgebracht, worauf die Folien zusammenlaminiert und gesintert wurden. Die Sintertemperatur lag bei 1600°C. Die Sinterdauer betrug 3 Stunden.

Das erhaltene Temperaturfühlerelement konnte mit Erfolg in eine Gehäuse des aus der DE-OS 32 06 903 bekannten Typs eingesetzt und zur Temperaturmessung von Abgasen von Verbrennungsmotoren verwendet werden.

Beispiel 2

Zur Herstellung eines weiteren erfindungsgemäßen PTC-Temperaturfühlerelementes wurde, wie in Fig. 2 schematisch dargestellt, wie folgt verfahren:

Verwendet wurden zwei Keramikfolien 1 und 2 auf YSZ-Basis mit einer Stärke von jeweils 0,3 mm. In einer ersten Verfahrensstufe wurden auf die Basisfolie 1 eine Al_2O_3 -Isolationschicht 3 und ein hermetisch abdichtender Rahmen aus einem interlaminairen Binder auf YSZ-Basis sowie auf die Folienrückseite (im Bereich der später aufzudruckenden Kontakte) ebenfalls eine Al_2O_3 -Isolierschicht aufgedruckt, worauf Durchkontaktierungslöcher 5 und 9 ausgestanzt und mit einer Al_2O_3 -Isolationschicht sowie darüber mit einer elektrisch leitenden Pt/Al_2O_3 -Cermetschicht versehen wurden.

In einer weiteren Verfahrensstufe wurde auf die Isolationschicht 3 der Basisfolie 1 die PTC-Widerstandsbahn 6 aus Pt/Al_2O_3 gegebenenfalls in Mäanderform aufgedruckt.

Auf die Rückseite der Basisfolie 1 wurden elektrische Kontaktfleichen 7 und 7* aus Pt/Al_2O_3 gedruckt. Gleichzeitig wurde auf die Keramikfolie 2 eine Al_2O_3 -Isolationschicht sowie ein hermetisch abdichtender Rahmen 4 auf YSZ-Basis aufgedruckt. Die Al_2O_3 -Isolationschicht konnte andererseits statt auf die Keramikfolie 2 auch auf die Folie 1 aufgedruckt werden.

X

BEST AVAILABLE COPY

Nach Bildung des Verbundkörpers durch Zusammen-
binden wurde der Körper durch einseitiges Erhitzen
auf eine Temperatur im Bereich von 1400°C geheizt.

Der erhaltene PTC-Temperaturfühler wurde in ein
Gehäuse des aus der DE-OS 32 06 903 bekannten Typs
eingesetzt und zur Temperaturmessung von Abgasen
von Verbrennungsmotoren verwendet.

Beispiel 3

Zur Herstellung einer dritten Ausführungsform eines
PTC-Temperaturfühlerelementes aus Keramikfolien
auf Festelektrolytbasis für einen erfindungsgemäßen
Temperaturfühler wurde, wie in Fig. 1 schematisch dar-
gestellt, verfahren Abweichend von den in Beispiel 1
beschriebenen Materialien wurden jedoch andere Ma-
terialien verwendet. Verwendet wurden diesmal zwei
Keramikfolien 1 und 2 auf YSZ-Basis mit einer Stärke
von jeweils 0,3 mm.

Zunächst wurden in die Keramikfolie 1 Durchkontakt-
ierungsbohrer 3 und 5 gestanzt. Zur Ausbildung der
Durchkontaktierungen wurden in den angestanzten
Löchern eine Platin-Cornetpaste der folgenden Zusam-
mensetzung abgeschieden:

85 Gew.-Teile Pt-Pulver
12,5 Gew.-Teile Nb_2O_5 -Pulver
2,5 Gew.-Teile Al_2O_3 -Pulver

Auf die Frontseite der Folie 1 wurde nunmehr in Sieb-
drucktechnik ausgehend von einer Pt-Paste, wie sie für
die Erzeugung der Durchkontaktierungen verwendet
wurde, die Widerstandsbahn 6 aufgedruckt und auf die
Rückseite wurden mit der gleichen Paste die Kontakt-
flächen 7, 7' aufgetragen.

Danach wurde wie in Beispiel 2 beschrieben verfahren,
mit der Ausnahme jedoch, daß auf die Folie 2 keine
 Al_2O_3 -Isolationsschicht aufgedruckt wurde und anstelle
des hermetisch abdichtenden YSZ-Dichtungsrahmens
eine gasdichte interdiffundierende Binderschicht auf YSZ-
Basis aufgebracht wurde.

Das erhaltene PTC-Temperaturfühlerelement wurde
in ein Gehäuse des aus der DE-OS 32 06 903 bekannten
Typs eingesetzt und zur Temperaturmessung von Abgasen
von Verbrennungsmotoren verwendet.

Hierzu 2 Blatt Zeichnungen

X

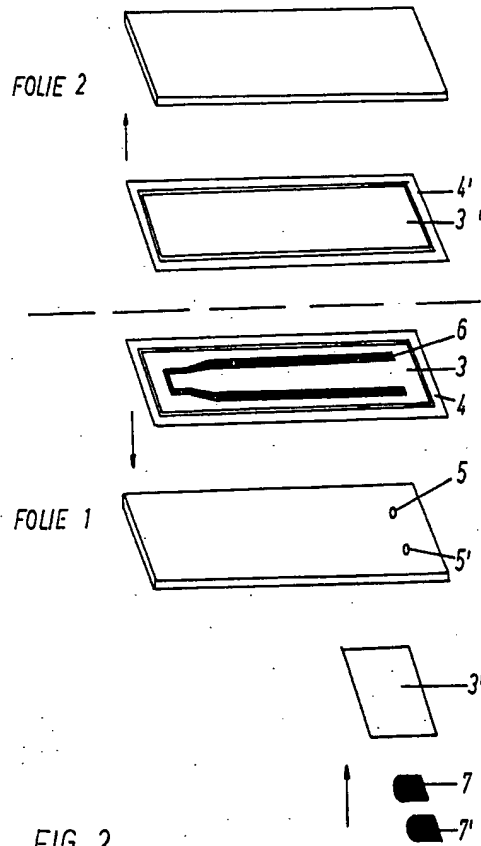


FIG. 2

808 140/281

X

BEST AVAILABLE COPY

ZEICHNUNGEN BLATT 1

Nummer: 37 23 192
Int. Cl. G 01 K 7/18
Veröffentlichungstag: 6. Oktober 1988

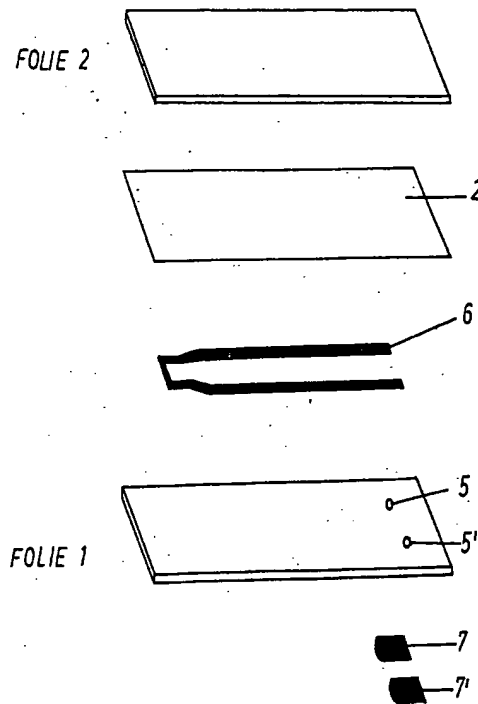


FIG.1

828 140/381

X

BEST AVAILABLE COPY